

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H05B 33/14

H05B 33/12 H05B 33/10

H05B 33/22

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00810274.0

[43] 公开日 2002 年 7 月 24 日

[11] 公开号 CN 1360812A

[22] 申请日 2000.5.12 [21] 申请号 00810274.0

[30] 优先权

[32] 1999.5.14 [33] US [31] 60/134,299

[32] 2000.3.31 [33] US [31] 09/540,288

[86] 国际申请 PCT/CA00/00561 2000.5.12

[87] 国际公布 W000/70917 英 2000.11.23

[85] 进入国家阶段日期 2002.1.11

[71] 申请人 埃法尔技术公司

地址 加拿大艾伯塔

[72] 发明人 吴兴炜 D·J·西勒 刘 国

D·E·卡克纳 D·多克斯西

G·A·库普斯基 M·R·维斯特科特

D·R·洛维尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

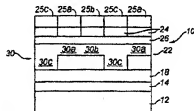
代理人 陈景峻 梁 永

权利要求书 25 页 说明书 46 页 附图页数 6 页

[54] 发明名称 带有构造荧光粉结构的电致发光叠层和带有改进绝缘特性的厚膜绝缘材料

[57] 摘要

公开了一种构造荧光粉结构、含有该结构的 EL 叠层 (10)、形成用于 AC 电致发光显示器的红、绿和蓝子象素荧光粉元件 (30)。该构造荧光粉结构包括在可见光谱的不同范围内发光但是组合发射光谱含有红、绿和蓝光的至少第一 (30) 和第二荧光粉 (22)，第一 (30) 和第二荧光粉 (22) 是层状的，相邻排列，互相重复关系，以便提供多个重复第一和第二荧光粉沉积物。该荧光粉结构还包括与一个或多个第一和第二荧光粉沉积物相关的一个或多个装置 (25)，它们与第一和第二荧光粉沉积物一起形成红 (30a)、绿 (30b) 和蓝 (30c) 子象素荧光粉元件，用于设定阈值电压并使阈值电压相等，和用于设定相对亮度。还提供用在 EL 叠层中的改进的绝缘层 (16)。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

压制绝缘层以形成带有减少孔隙率和表面粗糙度的致密层；和
烧结绝缘层，形成压制的、烧结的绝缘层，它在 EL 叠层中具有比
未压制的、烧结的绝缘层或相同组合物改进的均匀亮度。

在另一个概括的方案中，本发明提供用在 EL 叠层中的组合衬底和
5 绝缘层部件，包括：

提供背电极的刚性衬底；

在提供背电极的衬底上的厚膜绝缘层，该厚膜绝缘层是用压制的、
烧结的陶瓷材料形成的，该绝缘层在 EL 叠层中具有比相同组合物的未
10 压制的、烧结的绝缘层改进的绝缘强度、减少的孔隙率和均匀的亮度。

在又一概括的方案中，本发明提供 EL 叠层，包括：

平面的荧光粉层；

在荧光粉层每侧上的前和背平面电极；

提供背电极的背衬底，该背衬底具有足够的机械强度和刚度以支
撑叠层；和

15 在提供背电极的衬底上的厚膜绝缘层，该厚膜绝缘层是用压制的、
烧结的陶瓷材料形成的，该绝缘层在 EL 叠层中具有比相同组合物的未
压制的、烧结的绝缘层改进的绝缘强度、减少的孔隙率和均匀的亮度。

本发明还提供构图荧光粉结构，它特别用在 AC 薄膜/厚膜电致发
光器件中，如果子像素上的荧光粉的厚度不是太厚的话，它还可以用
20 在 AC 薄膜电致发光器件中。在本发明的荧光粉结构中，从红、绿和蓝
子像素下面的荧光粉发射的光在可见电磁谱的窄波长范围内，而且更
接近与被各个滤光器传输的范围相匹配。通过这种方式，可基本上在
用常规彩色-白色荧光粉设计的常规颜色实现的值上增加显示器的亮度
和能量效率。本发明的构图荧光粉结构的另一特点是可使子像素阈值
25 电压相等，可设定于像素的相对亮度，使它们在于产生红、绿和蓝
的预定亮度的每个操作调制电压互相承担设定比。优选，设定比在于
于适当彩色均衡的调制电压的整个范围内基本上保持不变。更优选，
对于全色显示器，红、绿和蓝子像素的设置亮度比在约 3: 6: 1 的比
值内，或者充分接近这个比值，以便产生准确的彩色保真度（灰度级）。

30 为了减少对滤色特性的固有限制的负面影响，希望使用不发射绿
或红光的显著强度的用于蓝子像素的荧光粉。任选用磷共掺杂的、这
里优选制备的铈掺杂硫化铯（SrS: Ce）提供所希望的 CIE 色度坐标和

用于蓝色、和任选用于绿子像素的亮度。对于绿子像素，锰掺杂硫化锌 (ZnS: Mn) 当被过滤以便提供可接受的色度坐标时一般不提供精确亮度，但是根据本发明，它可以与铈掺杂硫化铟组合，以便以良好的色度坐标发出更高的亮度。或者，具有 Zn 与 Mg 的适当比的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S: Mn}$ 在光谱的绿光区内具有比 ZnS: Mn 更高的亮度，并且可用于绿子像素，任选带有 ZnS: Mn 、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S: Mn}$ 或 ZnS: Mn 荧光粉中的一个或两个可用于红子像素，x 在 0.1 和 0.3 范围内。

根据本发明，包括带有一个或多个荧光粉淀积物的一个或多个装置，用于设定子像素的阈值电压并使子像素的阈值电压相等，并且用于设定子像素的相对亮度，以便它们在用于产生红、绿和蓝的预定亮度的每个操作调制电压互相承担设置比。阈值电压是指当以预定重复率施加给子像素时产生比那个子像素的最低规定灰度级亮度小的可测量过滤亮度的电压脉冲的最高幅度。这样，用于设定阈值电压并使阈值电压相等的装置还用于设定相对子像素亮度，使它们在使用的调制电压的整个范围内互相承担设置比。通常，该装置是（埃）用绝缘材料或半导体材料形成的一层或多层阈值电压调整层，它位于一层或多层荧光粉淀积物上、下和被掩埋其内；和/或是（b）以不同厚度形成的一层或多层荧光粉淀积物。

应该注意，术语“子像素”和“子像素荧光粉元件”在这里互换使用，指的是沿着与那个子像素元件相关的任何阈值电压调整淀积物的用于特定红、绿和蓝子像素元件的荧光粉淀积物。

为三种子像素选择适当的滤光器以实现每种子像素的亮度和色度坐标的自相容最优化，和全像素能量效率。本发明适用于其它颜色的荧光粉，硫化铟和硫化铈荧光粉只是代表而已。通常，至少使用两种不同的荧光粉，每种荧光粉由不同主材料形成。还可以将本发明扩展到三种或更多种不同荧光粉层以便进一步最优化。

广义上讲，本发明提供用于 AC 电致发光显示器的具有红、绿和蓝子像素荧光粉元件的构造荧光粉结构，包括：

至少第一和第二荧光粉，每种荧光粉在可见光谱的不同范围内发光，但是它们的组合发射光谱含有红、绿和蓝光；

所述第一和第二荧光粉是层状的、相邻排列、彼此重复关系，以便提供多个重复的至少第一和第二荧光粉淀积物；和

的反应物增溶化，其中任选地，在用刻蚀液去掉第一荧光粉之前，第一荧光粉层被浸渍在无水有机溶剂中；

d) 在第一荧光粉上和要确定红、绿和蓝子像素元件的其它子像素元件的区域中淀积第二荧光粉材料；和

5 e) 通过去除法，从第一荧光粉淀积物上去掉第二荧光粉材料和抗蚀剂，留下相邻排列的、互相重复关系的多个重复第一和第二荧光粉淀积物。

如上所述，本发明还扩展到将刚性背衬底、厚膜绝缘层和构图荧光粉结构与荧光粉层每侧上的前和后列和行电极组合的 EL 叠层，其中
10 前和后列和行电极一般与荧光粉子像素元件对准，并且带通滤波器装置与红、绿和蓝荧光粉子像素元件对准，用于使从荧光粉子像素元件发射的红、绿和蓝光通过。

本发明的另一方案提供用于阻挡扩散层和注入层的新的和分离的选择准则，对电致发光荧光粉有用，并且对本发明的构图荧光粉结构和厚膜绝缘层特别有用。优选，扩散阻挡层被包含于厚膜绝缘层之上，
15 或者如果在本发明中，是包含于第二陶瓷材料之上。该扩散阻挡层由含金属的电绝缘二元化合物构成，该二元化合物与任何相邻层相容，并且是精确化学计量的，优选从其精确化学计量成分改变小于 0.1 原子百分比，并具有 100-1000 埃的厚度。优选的材料将随着特定荧光粉和绝缘层材料改变，但是最优选的材料是氧化铝、二氧化硅和硫化锌。
20 优选，注入层被包含于厚膜绝缘层之上，或者如果是本发明，被包含于第二陶瓷材料或阻挡扩散层之上，以便提供荧光粉界面。该注入层由二元绝缘或半导体材料构成，该材料的成分不是化学计量的，并且具有在用于注入到荧光粉层中的能量的优选范围中的电子。该材料与相邻层是相容的，并且优选是大于 0.5 原子百分比的非化学计量。优选的材料随着特定荧光粉和下层绝缘层的材料改变，但是提供最佳电子能量的优选材料是二氧化铪或氧化钇。在最佳电子注入和与相邻层的相容性之间有折中方案。结果，有时非化学计量化合物不能用作注入层。

30 本发明的另一广义方案提供合成硫化镧的方法，包括：

提供分散形式的高纯度碳酸镧的源；

通过逐渐加热升高到在 800-1200° C 范围内的最高温度，在反应

和注入层的 EL 叠层的单个像素的示意剖面图;

图 7 是用于 ZnS: Mn 的发射光谱的曲线, 即以任意单位绘制的亮度与纳米波长;

图 8 是用于 SrS: Ce 的发射光谱的曲线, 即当用本发明的工艺合成时, 以任意单位绘制的亮度与纳米波长的曲线;

图 9 是能量与距离的示意曲线图, 表示存在电场时荧光粉的电子带。

表示本发明的厚膜绝缘层和构图荧光粉结构的附图不是按比例示出的。

10 优选实施例的说明

具有均匀压制的厚膜绝缘材料的 EL 叠层

本发明提供一种厚膜绝缘层, 当与如 US 专利 5432015 所述的厚膜绝缘层相比时, 它具有提高的绝缘强度和介电常数、充分减少的空白空间、空白互连度、孔隙率和厚度的、和显著提高的表面平滑度。绝缘层的更平滑表面的结果是通过提供穿过如此形成的 EL 显示器的更高和更均匀的亮度而得到意想不到的改进。这个改进是通过在烧结之前压缩厚膜绝缘层实现的, 如通过均匀加压实现的。

下面参照图 1、2、5 和 6 介绍厚膜绝缘层。EL 叠层 10 是在背衬底 12 上从背侧向前 (观察侧) 侧形成的。优选, 衬底 12 是刚性衬底, 如预制板, 提供足够的机械强度和刚性以支撑叠层 10。或者, 衬底 12 可以是生胶带等, 它将烧结以提供用于叠层 10 的刚性。这样, 这里使用的术语“刚性衬底”指的是烧结之后的衬底。衬底 12 优选由能承受在处理叠层 10 的其它层时使用的高烧结温度 (通常高达 1000° C) 的陶瓷材料形成的。氧化铝板是最优选的, 它具有足以支撑 EL 叠层 10 的厚度和刚性。背电极层 14 形成在衬底 12 上。对于电灯的应用, 背衬底 12 和背电极 14 可以是一体的, 例如通过刚性、导电金属板提供。对于显示器的应用, 背电极 14 由集中于衬底 12 上并与衬底边缘隔开的导电金属地址线的行构成的。优选, 导电金属地址线是用贵金属膏丝网印刷形成的, 如公知那样。电接触片 16 从电极 14 突出, 如图 5 所示。厚膜绝缘层 18 形成在电极 14 上, 并且可成为单层或多层。在图 1 和 2 中, 层被示意性地示出一层, 而在图 6 中, 该层包括较厚的第一绝缘层 18 和较薄的第二绝缘层 20。一层或多层荧光粉层 22 提

供在绝缘层 18 或绝缘层 18、20 上。在图 1 中，示出的荧光粉层 22 为两层，与常规彩色-白色技术一样。在图 2 和 6 中，示出的荧光粉层 22 包括本发明的构图荧光粉结构 30，如下面更详细说明。在荧光粉层（一层或多层）22 上，提供第三绝缘层 23。在任选的第三绝缘层 23 上的前透明电极层 24。图 1 和 2 中示出的前电极层 24 为固体的，但是，实际上，对于显示器应用，它由垂直于背电极 14 的行地址线排列的列地址线构成。前电极 24 优选利用公知薄膜或光刻技术由氧化铟锡（ITO）形成。虽然未示出，但是前电极也提供有电接触件。图 1 和 2 表示在 ITO 线上的带通滤波器装置 25，如分别为聚合物的红、绿和蓝滤波器 25a、25b 和 25c，并与 ITO 地址线对准。图 2 中，这些滤波器 25a、25b 和 25c 也与构图荧光粉结构 30 中的红、绿和蓝荧光粉子像素元件 30a、30b 和 30c 对准。也未示出，EL 叠层 10 用透明密封层封装以防止潮气渗入。EL 叠层 10 通过将 AC 电源连接到电极接触件上而操作。电压驱动电路（未示出）是本领域公知的。包含厚膜绝缘层 18 的 EL 叠层 10 具有在 EL 电灯和显示器中的应用。

本领域普通技术人员应该理解，在叠层 10 中可包括中间层，包括例如一层或多层阻挡扩散层 26、注入层 28 或绝缘层（如分别为任选的第二和第三绝缘层 20、23），这些层中的一些层将在下面涉及构图荧光粉结构 30 时更具体介绍。这样，在整个说明书和专利权利要求书中，当 EL 叠层被定义为包括某些层时，不排除包括附加的、中间层。

一般情况下，适于计算用于形成绝缘层（一层或多层）的厚度和介电常数的准则，以便在最小操作电压提供准确的绝缘强度。在下面关于单层荧光粉层和单层绝缘层解释该准则。在多层情况下，如两层荧光粉层，或如下面介绍的构图荧光粉结构，例如利用整个荧光粉层的最厚尺寸和平均介电常数为多层调整该准则。

给定在约 0.2-2.5 微米之间的荧光粉层的典型厚度范围（ d_1 ），在约 5-10 之间的荧光粉层的介电常数（ k_1 ）范围，和约 10^6 - 10^7 V/m 的绝缘层（一层或多层）的绝缘强度范围，使用下列关系式和运算式以确定本发明绝缘层的典型厚度（ d_2 ）和介电常数（ k_2 ）值。这些关系式和运算式可用做确定 d_2 和 k_2 值的指导，在不脱离本发明的预定范围的情况下，可以充分改变典型范围。

穿过包括均匀绝缘层和夹在两个导电电极之间的均匀非导电荧光

粉层的双层的施加电压 V 由等式 1 给出:

$$V = E_2 \cdot d_2 + E_1 \cdot d_1 \quad (1)$$

其中:

E_2 是绝缘层中的电场强度;

5 E_1 是荧光粉层中的电场强度;

d_2 是绝缘层的厚度; 和

d_1 是荧光粉层的厚度。

在这些运算式中, 电场方向垂直于荧光粉层和绝缘层之间的界面。

10 对于在阈值电压以下的施加电压, 等式 1 保持真实, 其中在阈值电压时, 荧光粉层中的电场强度足够高, 以至于荧光粉开始电击穿, 并且器件开始发光。

从电磁理论可知, 垂直于两个具有不同介电常数的绝缘材料之间的界面的电位移分量 D 穿过该界面是连续的。材料中的这个电位移分量被定义为介电常数和相同方向的电场分量的乘积。从这个关系, 导出对于双层结构的界面的等式 2:

$$15 \quad k_2 \cdot E_2 = k_1 \cdot E_1 \quad (2)$$

其中:

k_2 是绝缘材料的介电常数; 和

k_1 是荧光粉材料的介电常数。

20 等式 1 和 2 组合得到等式 3:

$$V = (k_1 \cdot d_2 / k_2 + d_1) \cdot E_1 \quad (3)$$

为使阈值电压最小化, 等式 3 中的第一项需要与实际上一样小。

第二项被选择荧光粉厚度的要求固定以最大化荧光输出。对于该等式, 使第一项是第二项的十分之一大小。将该条件代到等式 3 中, 得到等

25 式 4:

$$d_2 / k_2 = 0.1 \cdot d_1 / k_1 \quad (4)$$

鉴于荧光粉特性, 等式 4 建立绝缘层的厚度与其介电常数的比例。这个厚度的确定与在荧光粉层在阈值电压以上变得导电时绝缘层的绝缘强度足够高以保持整个施加电压的要求无关。利用等式 5 计算该厚度:

$$30 \quad d_2 = V / S \quad (5)$$

其中:

S 是绝缘材料的强度。

使用上述等式和 d_1 、 k_1 和 S 的合理值提供绝缘层厚度和介电常数的范围。一般情况下，绝缘层厚度的下限是它必须充分厚以使绝缘层的绝缘强度高于在器件工作期间存在的实际电场。通常，绝缘层 18 和 20 的组合厚度可低到约 $10\mu\text{m}$ ，荧光粉层的厚度可高到 $2.5\mu\text{m}$ 。

下面利用优选材料和工艺步骤介绍构成厚膜绝缘层 18 的方法。

利用电子/半导体工业公知的厚膜技术淀积绝缘层 18。层 18 优选由铁电材料形成，最优选具有钙钛矿晶体结构的材料，以提供比荧光粉层（一层或多层）22 高的介电常数。该材料将具有在对于叠层 10 的合理操作温度（一般 $20-100^\circ\text{C}$ ）以上的 500 的最小介电常数。更优选，绝缘层材料的介电常数是 1000 或更大。对于该层的示例材料包括 BaTiO_3 、 PbTiO_3 、铌酸铅镁（PMN）和 PMN-PT，包括铅和镁的铌酸盐和钛酸盐的材料，最优选后者。这些材料可以用它们的绝缘材料粉末按配方制造，或者作为商业膏而得到。

厚膜淀积技术是本领域公知的，如生胶带、滚压涂敷、和刮片施加，但是丝网印刷是最优选的。可使用商业上可得到的绝缘膏，并利用由膏制造者提出的烧结步骤。膏被选择或按配方制造以允许在通常为 $800-1000^\circ\text{C}$ 的高温下烧结。绝缘层 18 被丝网印刷成单层或多层。优选多层，然后对每种淀积物进行干燥或焙烧或烧结，以便实现低孔隙率、高结晶度和最小破裂。淀积的绝缘层 18 的厚度（即在压制之前）将随着烧结之后的其介电常数改变，并随着荧光粉层（一层或多层）22 的介电常数和厚度及第二绝缘层 20 的介电常数和厚度改变。淀积的厚度还根据由后来的均匀压制和烧结步骤实现的增加的绝缘强度而改变。通常，绝缘层 18 的淀积厚度将在 $10-300\mu\text{m}$ 范围内，更优选在 $20-50\mu\text{m}$ 范围内，最优选在 $25-40\mu\text{m}$ 范围内。

压制优选通过在烧结材料之前，在高压如 $10000-50000\text{psi}$ ($70000-350000\text{kPa}$) 下利用冷均匀压制组合的衬底、电极、绝缘层部分实现的，同时利用与绝缘层 18 接触的非粘性材料将这些部分包封在密封袋中。该厚度优选减少 20-50%，更优选约 30-40%，而优选的厚度是约 $10-20\mu\text{m}$ （所有数值是在烧结之后的）。在烧结之后，发现表面粗糙度减少约 10 倍，表面孔隙率减少约 50%。烧结之后的最后孔隙率小于 20%。烧结之后的绝缘强度表现为提高了 1.5 倍或更高。烧结之

后实现了高于 5.0×10^6 的绝缘强度。由根据本发明的均匀压制厚膜绝缘层形成的 EL 显示器被证明了在整个显示中具有更高的亮度和更均匀的亮度，一旦压制之后，厚膜绝缘层具有对由于印刷故障造成的绝缘击穿减少了的很多的灵敏性。

5 较薄的第二绝缘层 20 优选提供在压制和烧结的绝缘层 18 上，以提供更平滑的表面。它是由具有小于绝缘层 18 的介电常数的第二陶瓷材料形成的。通常约 $1-10 \mu\text{m}$ 的厚度，优选约 $1-3 \mu\text{m}$ 的厚度足够了。该第二绝缘层 20 的预定厚度一般是平滑度的函数，就是说如果实现平滑表面，该层可以尽可能地薄。为提供平滑表面，优选使用溶胶淀积
10 技术，还称为金属有机淀积 (MOD)，然后高温加热或焙烧，以便转换成陶瓷材料。溶胶淀积技术是本领域公知的，例如参见 "Fundamental Principles of Sol Gel Technology", R.W.Jones, The Institute of Metals, 1989。一般情况下，在作为胶体或聚合高分子网状物之前，溶胶工艺使材料以分子水平混合在溶液中，同时仍保留溶剂。到去掉溶
15 剂时，留下具有高级细孔隙率的固体陶瓷，因此表面自由能的值升高，在比使用其它技术可得到的温度低的温度焙烧该固体和使其致密化。

用实现平滑表面的方式在第一绝缘层 18 上淀积溶胶材料。除了提供平滑表面之外，溶胶工艺便于烧结厚膜层中的孔的填充。旋转淀积或浸沾是最优选的。对于旋转淀积，溶胶材料落到以高速旋转的第一
20 绝缘层 18 上，旋转的速度通常为几千 RPM。如果需要，可分几个阶段淀积溶胶。通过改变溶胶的粘度和改变旋转速度来控制层 20 的厚度。旋转之后，湿溶胶的薄层形成在表面上。一般在低于 1000°C 的温度下加热溶胶层 20，形成陶瓷表面。也可以通过浸沾淀积该溶液。被涂敷的表面浸到溶液中，然后以通常很低的恒定速度拉出。通过改变溶
25 液的粘度和拉出的速度控制层厚。还可以丝网印刷或喷射涂敷该溶液，但用这些技术更难控制层厚。

在第二绝缘层 20 中使用的陶瓷材料优选是钛电陶瓷材料，更优选具有钙钛矿晶体结构，以提供高的介电常数。介电常数优选与第一绝缘层材料的介电常数相似，以便避免穿过两个绝缘层 18、20 的电压波动。然而，通过在第二绝缘层 20 中使用较薄的层，可使用低到约 20
30 的介电常数，但优选高于 100。示例材料包括钛锆酸铅 (PZT)、钛锆酸铅镧 (PLZT) 和用在第一绝缘层 18 中的 Sr、Pb 和 Ba 的钛酸盐，PZT

和 PLZT 是最优选的。

将要淀积的下一层可以是一层或多层荧光粉层 22，如前面所述。然而，在本发明的范围内，可以包括扩散阻挡和注入目的的附加层，如下面所述的。可利用公知薄膜淀积技术如使用电子束蒸发器的真空蒸发、溅射等淀积荧光粉层 22。特别优选的是本发明的构图荧光粉结构，如下面所述的。

如果需要的话，可包括在荧光粉层 22 上的另外的透明绝缘层 23，然后形成前电极 24。EL 叠层 10 可被退火，然后用密封层（未示出）如玻璃密封。

扩散阻挡层

本发明优选提供在厚膜绝缘层（一层或多层）18、20 上面和荧光粉层 22、特别是下述构图荧光粉结构 30 下面的扩散阻挡层 26。扩散阻挡层优选提供在荧光粉层（一层或多层）22 的两侧上，如图 6 所示。或者，扩散阻挡层可提供在本发明的构图荧光粉结构内部，如在下面的例子中介绍的。

好的扩散阻挡层没有裂缝和针孔。可通过热膨胀系数匹配、应力解除、和保形涂敷技术消除这些裂缝和针孔。由于取决于包括膜的颗粒尺寸和特性的晶界扩散或取决于原子空位密度的晶格扩散，仍然有残余的扩散。通过针孔和裂缝的扩散区别于晶界或晶格扩散，这是在随着时间增加的针孔或裂缝的尺度上的亮度空间改变而不是亮度的空间均匀时间降低。可以通过保证扩散阻挡层中的淀积晶粒尽可能的大，使通常比晶格扩散快得多的晶界扩散最小化。这使晶界的表面密度最小化。希望与相邻层接触的阻挡膜的化学惰性能保持阻挡层的完整性。

当使用二氧化硅、氧化铝或硫化锆的扩散阻挡层而不是二氧化铪或氧化钇时，改进了荧光粉亮度稳定性。即使包括不同材料的薄 100 埃注入层 28 介于阻挡层 26 和荧光粉结构 30 之间，也能实现这种改进。这样，根据本发明，扩散阻挡层 26 由具有精确化学计量成分的化合物形成。用于硅-氧、铝-氧和铈-硫二元体系的相位图表示氧化铝、二氧化硅和硫化铈只以精确的化学计量化合物存在。相反，氧化钇-氧和铈-氧相位图表示氧化钇缺乏氧高达约 1 原子百分比，氧化铈缺乏氧高达约 3 原子百分比。这样，当作为涂层淀积后两种材料时，可能具有显著的氧不足。实验稳定性数据与扩散阻挡层的化学计量相比提供了精

确化学计量陶瓷材料提供有效的扩散阻挡的证据。

在上述内容基础上,可预计适合做扩散阻挡层的材料。含存在相
邻层时是惰性的和可无裂缝或针孔淀积并且是精确的化学计量的含金
属的电绝缘二元化合物(绝缘材料)是优选材料。后种方案可以通过
5 检查材料的二元相位图来确定。提供最低晶格扩散的化合物是如下化
合物:即这些化合物只存在于它们的构成元素比例的很小范围上,优
选偏离化学计量比的小于 0.1 原子百分比。偏离化学计量比将承担代
替不足元素的空位形成。作为用于电致发光显示器的绝缘材料,在本
领域公知的材料中,这种化学计量化合物的例子是氧化铝、二氧化硅和
10 硫化锌。

注入层

本发明可包括在扩散阻挡层 26 上面的注入层 28,与特别带有下
述的构图荧光粉结构 30 的荧光粉层 22 相邻。该层优选提供在荧光粉
层 22 的两侧,并与荧光粉层 22 接触。或者,注入层可以提供在本发
15 明的构图荧光粉结构内,如下面例子中描述的。

本发明的特点是披露了注入层材料的选择准则不同于扩散阻挡材
料的选择准则,因此通过提供使用用于这些功能的相同层的扩散阻挡
层和注入层特性可获得更好的组合效用。这不排除具有某些厚膜绝缘
成分和/或某些荧光粉成分的概率,可在同一材料中发现可接受的扩散
20 阻挡和注入特性。

这层的目的是提供注入到荧光粉中的电子的有效注入特性。该目
的是在优选能量范围内使注入到荧光粉中的荧光粉的每单位面积的电
子数量最大化,以便使与注入到荧光粉中的电子相关的光电能效和后
来能量向光的转换最大化。通常,通过设计注入层荧光粉界面,使界
25 面的电子最大数量处于导致最有效光电效率的能量的窄范围的状态。
该文献揭示了大量这种界面上的数据。利用 ZnS 荧光粉,发现二氧化
铪和氧化钇提供比二氧化硅和氧化铝更高的注入效率。利用 SrS: Ce,
发现纯 ZnS 提供比氧化铝、二氧化铪或二氧化硅高的效率,虽然这是
因为 ZnS 具有与 SrS: Ce 的较好的相容性,使 ZnS 层还用做扩散阻挡
30 层。通常,注入层 28 是其成分不是化学计量的绝缘二元材料,它具有
偏离其化学计量比的大于 0.5%原子,以便具有在用于更好注入效率的
能量优选范围内的更多电子。

构图荧光粉结构

本发明的构图荧光粉结构通常以标记 30 示于图 2、5 和 6 中。下面介绍例子，例 2 涉及两层构图荧光粉结构，例 3、4 和 5 涉及单层构图荧光粉结构。

- 5 结合本发明的构图荧光粉结构 30 的 EL 叠层 10 优选包括上述 EL 叠层 10 的所有层。介绍用于一个或几个像素的构图荧光粉结构 30，但是当然可以穿过 EL 显示器的 EL 叠层 10 周期性重复多个像素。关于这一点，行和列电极的三个子像素一起形成单个像素，并分别与红、蓝和绿色荧光粉子像素元件 30a、30b 和 30c、及红、蓝和绿滤光器
10 25a、25b 和 25c 对准。

- 构图荧光粉结构 30 形成在绝缘层 18 或 20 上，或更优选在任何阻挡扩散层和注入层 26 和 28 上，通过淀积和构图至少一层中的在不同可见光谱范围内发光的两个或多个荧光粉以形成相邻排列、彼此重复关系的多个重复荧光粉淀积物。可以利用光刻或利用遮蔽掩模构图法
15 实现构图，然而优选光刻。根据本发明，使用利用负性光刻胶的光刻方法和涉及一个光掩模的去除程序。这个工艺特别有利于构图伴随硫化锌荧光粉的潮气敏感的硫化镉荧光粉；但是也具有用于其它彩色荧光粉的应用，特别用于进行水解的碱土金属硫化物或砷化物荧光粉。

- 利用公知技术淀积第一荧光粉的第一层，以便形成一个或多个红、
20 绿或蓝子像素元件。优选，第一层是硫化镉荧光粉，以便形成蓝或蓝和绿子像素元件。负性光刻胶施加于该第一荧光粉层，然后通过为曝光蓝或蓝和绿子像素元件设计的光掩模曝光。

- 使用负性抗蚀剂是由于它在接下来的处理期间曝光抗蚀剂的高温时具有优异的稳定性和它能与无水溶液使用的能力。也可以使用其它
25 负性抗蚀剂，如以聚酰亚胺为基础的抗蚀剂，如果它们在暴露于高温之前首先进行深紫外固化，则可以使用正性抗蚀剂。特别是，如果希望非常高的分辨率构图，也可以使用能使用电子束写曝光而不是光源曝光的正性抗蚀剂。

- 在所有荧光粉构图步骤中，曝光工艺只需要使用一个掩模，在光
30 刻中通常使用多个掩模工艺的基础上简化了工艺。负性抗蚀剂具有以下特性：当它们曝光时，它们表现为在显影剂化学制剂中难溶解。因而，构图掩模被设计成允许在对应蓝、或蓝和绿子像素元件的区域上

的抗蚀剂的曝光。

曝光之后，在酸刻蚀之前，抗蚀剂被显影、漂洗和去泡沫，以便除去要形成红和绿、或红子像素元件的区域中的荧光粉。优选首先通过在极性、无水有机溶剂中浸渍进行刻蚀，有机溶剂优选甲醇，以便渗透荧光粉的孔。利用包括在可溶解第一荧光粉与无机酸的阴离子的反应产物的无水极性有机溶剂中的无机酸或无机酸的阴离子源的刻蚀液完成刻蚀。无水的意思是具有少于1%体积水的溶剂，优选少于0.5%的水。无机酸包括氢氟酸、盐酸、硝酸、磷酸和氢溴酸，或其混合物，盐酸和硫酸是最优选的。无水极性有机溶剂最优选的是甲醇。为了限制包含的水量，在刻蚀液中优选使用无机酸的浓缩形式。一般情况下，浓缩无机酸的量在0.1-1%体积范围内。具有第一荧光粉的部分浸渍在该刻蚀液中，以便溶解未曝光的硫化镉的区域。甲醇中的0.5% HCl、或甲醇中的0.1% HCl和0.1% H_3PO_4 的刻蚀液是优选实施例的例子。

用于红和绿、或红子像素元件的第二荧光粉或任选的第二和第三荧光粉淀积叠加曝光的抗蚀剂的在第一荧光粉上和已经去掉第一荧光粉的区域上。优选第二、或第二和第三荧光粉是硫化锌荧光粉。此时，可在第二、或第二和第三荧光粉上淀积附加层，如注入层、或阈值电压调整层。或者，可以在淀积第一荧光粉之前或在去掉第一荧光粉之后，淀积这些附加层，这取决于它们的预定位置。或者可以在第二和第三荧光粉之间淀积这些附加层。这种光刻方法允许用于挠性的宽度。

可利用去除步骤从第一荧光粉上的区域选择地去掉第二荧光粉层和任何的第三荧光粉或附加层。优选使用主要是极性无施受(aprotic)溶剂和将允许在不产生荧光粉的显著水解的足够快的时间内去掉抗蚀剂的溶液。对于硫化锌荧光粉的去掉，在甲苯中的少量（高达50%，优选约5-20%，最优选约10%体积）甲醇的溶液是特别优选的。也可使用其它无水极性无施受溶剂，如乙腈、碳酸二乙酯、碳酸丙烯、二甲醚、二甲基甲酰胺、四氢呋喃、和二甲基砜，取决于使用的特定荧光粉。选择使用的特定溶剂以便当在合理的时间周期内去掉抗蚀剂时使荧光粉的水解最小化。

然后可用与第一、第二或第三荧光粉相同或不同的荧光粉材料的其它层覆盖第一层构图荧光粉，以便实现子像素元件的预定阈值电压和亮度。或者，可利用在荧光粉下面、之间或上面淀积的适当的阈值

电压调整层设定于象素元件的阈值电压和亮度。此外，或者替代地，可以改变荧光粉淀积物的厚度以使阈值电压相等和设定于象素元件的预定相对亮度。代替地，调整于象素元件的一个或多个区域，或荧光粉和掺杂剂的成分，以便实现于象素元件的预定阈值电压和相对亮度。

本发明的光刻方法允许上述参数和/或层的调整的很大的挠性，以便独立设定于象素元件的预定阈值电压和相对亮度。

在构图荧光粉结构 30 上形成第二绝缘层 28 和构图透明导体以确定垂直于荧光粉结构 30 下面的行电极 14 的列电极 24。

当使用 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{S}:\text{Mn}$ 作为荧光粉时， x 的值优选在约 0.1-0.3 之间，更优选在约 0.2-0.3 之间。当使用 $\text{SrS}:\text{Ce}$ 作为荧光粉时，它可以用磷共掺杂。

a) 影响象素性能的因素

这部分提供涉及在子象素元件中使用的荧光粉和特定厚度的选择的准则指导。在下面将讨论特别优选的和示例的荧光粉的厚度准则。

要求高象素能量效率以获得电致发光显示器的高亮度和高总能量效率。象素能效定义为输入给象素的电功率除以从象素表面辐射的预定波长范围内的光功率的比例。以瓦每平方米表示的光功率利用公知关系可直接涉及以堪德拉每平方米表示的象素的亮度。这些关系是从子象素发出的光的角分布的函数和造成人眼对不同光或光的波长的灵敏性的波长的因素。下面将详细介绍影响象素能效的因素。该效率可解释为几个独立因素的产物。这里这些因素被定义为电子注入效率、电子倍增效率、活化剂激活效率、辐射衰减效率和光提取效率。这五个因素中的四个与荧光粉膜的厚度相关，如下所述。

1. 电子注入效率

这里电子注入效率定义为注入到显示器子象素的荧光粉层中的热电子的能量通量与输入到子象素的电功率的比值。通常，注入是由电子在荧光粉和直接相邻绝缘层之间的界面或附近从表面状态穿过荧光粉产生的。参照图 9 中的标记，通常，处于表面状态的电子能量，表示为 32，位于荧光粉材料的电子导电带的底部下面。当电位施加于荧光粉时，导电带底部 34 随着远离界面 36 的距离线性减小。这个线性减小的斜度与施加的电位成正比，与荧光粉厚度成反比。如果界面 36 和导电带 34 的底部所处的第一点之间的距离约等于处于表面状态 32

说明书附图

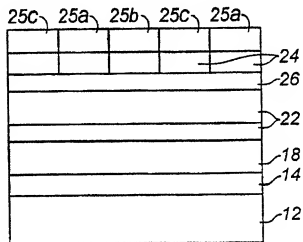


图 1

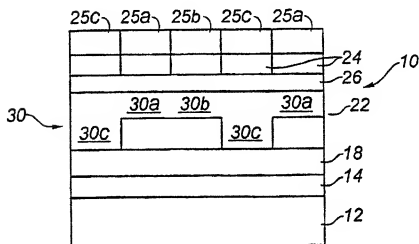


图 2

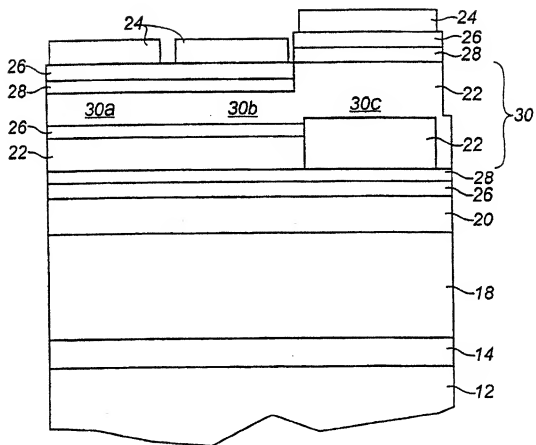


图 6